

Use of mixt. of alkyl-glucoside and polyethylene glycol - as antifoam additive for low foam cleaning agent

Patent Number : DE3928602

International patents classification : C11D-001/72 C11D-001/825 B01D-019/04 C11D-001/82 C11D-003/37

• Abstract :

DE3928602 A A foam suppressant for low foam cleaning compsn. as a concn. stable in aq. alkali contains (1) 5-30 wt. % of alkylglucoside based on 6-12C fatty alcohols, with deg. of glucosidation of 1-2, (2) 5-70% of terminally-closed polyethylene glycol ethers of formula R10-(CH₂CH₂O)_m-R2 (I), (3) 5-70% of non-terminally closed polyethyloene glycol ethers of formula R50-(CH₂CH₂O)_z-H (II), (4) 0-70 % of terminally-closed polyethylene glycol ethers of formula R30-(CH₂CH₂)_m-R4, (5) 0-5% of alkali cumene sulphonate and/or xylene sulphonate, and (6) 0-70 % of deionised water. R10 = residue from 16-20C 2x branched alkanols, R2 = 4-8C alkyl, n = 5-9, R50 = residue from 12-20C 2x branched alkanols, z = 2-5, R3 = 8-18C linear alkyl or 8-14C branched alkyl, R4 = 4-10C alkyl, m = 5-15.

USE/ADVANTAGE - The additives are esp. used in cleaning bottles and for cleaning-in-place (CIP) e.g. of metal, glass and ceramic surfaces. The additives are highly active physiologically acceptable and biologically degradable. The efficiency profile and the ease of formulation in commercial concn. form are optimised. (7pp Dwg.No.0/0)

EP-489777 B The use of an active-substance mixture - optionally-containing water in limited quantities - of (% by weight, based on the mixture as a whole) 1. 5 to 30% by weight alkyl glucosides based on C6-12 fatty alcohols having a degree of glucosidation of about 1 to 2; 2. 5 to 70% by weight end-capped polyethylene glycol ether compounds corresponding to general formula (I) R1O-(CH₂CH₂O)_n-R2 (I) in which the function R1O- is derived from 2-branched, even-number alkanols containing 16 to 20 carbon atoms, R2 is an alkyl radical containing 4 to 8 carbon atoms and n is a number of 5 to 9, 3. 5 to 70% by weight non-end-capped polyethylene glycol ether compounds corresponding to general formula (II) R50-(CH₂CH₂O)_z-H (II) in which the function R50- is derived from 2-branched even-numbered alkanols containing 12 to 20 carbon atoms and z is a number of 2 to 5, and, if desired, 4. 0 to 70% by weight end-capped polyethylene glycol ether compounds corresponding to general formula (III); R3O-(CH₂CH₂O)_m-R4 (III) in which R3 is a linear alkyl radical containing 8 to 18 carbon atoms or a branched alkyl radical containing 8 to 14 carbon atoms, R4 is an alkyl radical containing 4 to 10 carbon atoms and m is a number of 5 to 15, 5. 0 to 5% by weight alkali metal cumenesulphonate and/or alkali metal xylenesulphonate and 6. 0 to 70% by weight deionised water as a foam-inhibiting active-substance concentrate capable of formulation into stable aqueous alkali solutions for low-foaming cleaning products. (Dwg.0/0)

US5205959 A Foam-inhibiting concentrate compsn. comprises (a) 5-30 wt.% of alkyl glucoside based on (6-12C) fatty alcohols having glucosidation deg. of 1-2; (b) 5-70 wt.% of end-capped polyethylene glycol ether of formula R1.O(CH₂CH₂O)_nR2 (I); and opt. (c) 5-70 wt.% of non-end-capped polyethylene glycol ether of formula R5.O(CH₂CH₂O)₂H (II); (d) 0-70 wt.% of end-capped polyethylene glycol ether of formula R3.O(CH₂CH₂O)_mR4 (III); (e) 0-5 wt.% of alkali metal cumenesulphonate or -xylenesulphonate; and (f) 0-70 wt.% of deionised water. In formulae, R1.O is deriv. from 2-branched 26,18 or 20C alkanols; R2 is (4-8C)alkyl; n is 5-9; R5.O is deriv. from 2-branched 12, 14, 16, 18 or 20C alkanols; Z is 2-5; R3 is linear (8-18C)alkyl or branched (8-14C) alkyl; R4 is (4-10C) alkyl; and m is 5-15.

USE - Used for formulating stable aq. alkali soln. for low-foaming cleaning prods.. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE3928602 A 19910307 DW1991-11 * AP:

1989DE-3928602 19890830

WO9103538 A 19910321 DW1991-14 DSRW: DE ES FR GB IT

EP-489777 A1 19920617 DW1992-25 C11D-001/825 Ger 26p

FD: Based on WO9103538 AP: 1990EP-0912683 19900821;

1990WO-EP01382 19900821 DSR: BE DE ES FR GB IT

JP05500074 W 19930114 DW1993-07 C11D-001/825 9p FD:

Based on WO9103538 AP: 1990JP-0511738 19900821; 1990WO-

EP01382 19900821

US5205959 A 19930427 DW1993-18 C11D-001/72 6p FD:

Based on WO9103538 AP: 1990WO-EP01382 19900821; 1992US-0835922 19920225

EP-489777 B1 19940427 DW1994-17 C11D-001/825 Ger 10p

FD: Based on WO9103538 AP: 1990EP-0912683 19900821;

1990WO-EP01382 19900821 DSR: BE DE ES FR GB IT

DE59005551 G 19940601 DW1994-23 C11D-001/825 FD: Based

on EP-489777; Based on WO9103538 AP: 1990DE-5005551

19900821; 1990EP-0912683 19900821; 1990WO-EP01382

19900821

ES2052268 T3 19940701 DW1994-29 C11D-001/825 FD: Based

on EP-489777 AP: 1990EP-0912683 19900821

Priority n° : 1989DE-3928602 19890830

Covered countries : 8

Publications count : 8

Cited patents : EP-202638; EP-326795

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : KOREN K; LANGEN M; SCHMID KH;

STANISLOWS D; SCHMID K; STANISLOWSKI D

• Accession codes :

Accession N° : 1991-074340 [11]

Sec. Acc. n° CPI : C1991-031529

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E08A A12-W12B

D11-A03A5 D11-A10 D11-B08 D11-D01A

D11-D01B E07-A02H E10-E04M3 E10-

H01D

Derwent Classes : A97 D21 E13 E17

• Update codes :

Basic update code : 1991-11

Equiv. update code : 1991-14; 1992-25;

1993-07; 1993-18; 1994-17; 1994-23; 1994-

29

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 39 28 602 A1

(21) Aktenzeichen: P 39 28 602.9
(22) Anmeldetag: 30. 8. 89
(23) Offenlegungstag: 7. 3. 91

(51) Int. Cl. 5:

C 11 D 1/825

C 11 D 1/831

B 01 D 19/04

// (C11D 1/825, 1:72,

1:66)(C11D 1/831,

1:72, 1:66,

1:22)C23G 1/00

DE 39 28 602 A1

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Schmid, Karl-Heinz, Dr., 4020 Mettmann, DE; Koren, Karin, 4000 Düsseldorf, DE; Stanislawski, Detlev, 4030 Ratingen, DE; Langen, Michael, 4010 Hilden, DE

(54) Alkalistabile und stark alkalisch formulierbare Antischaummittel für die gewerbliche Reinigung, insbesondere für die Flaschen- und CIP-Reinigung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines gegebenenfalls Wasser in begrenzten Mengen enthaltenden Wirkstoffgemisches aus (Gew.-%) jeweils bezogen auf Wirkstoffgemisch)

1. 5 bis 30 Gew.-% Alkylglucoside auf Basis von C₈-12-Fettalkoholen mit einem Glucosidierungsgrad von etwa 1 bis 2

2. 5 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlüsselter Polyethylenlykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

R₁O-(CH₂CH₂O)_n-R₂ (I)

in der sich der Rest R₁O- von 2verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten

3. 5 bis 70 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlüsselter Polyethylenlykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

R₃O-(CH₂-CH₂O)_m-H (II)

in der sich der Rest R₃O- von 2verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist,

sowie gewünschtenfalls

4. 0 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlüsselter Polyethylenlykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

R₃O-(CH₂CH₂O)_m-R₄ (III)

in der R₃ einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R₄ einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten,

5. 0 bis 5 Gew.-% Alkali-Cumolsulfonat und/oder Alkali-Xy-

loksulfonat sowie

6. 0 bis 70 Gew.-% deionisiertes Wasser als schaumdrückendes, wäßrig alkalisch stabil formulierbares Wirkstoffkonzentrat für...

DE 39 28 602 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Gemische von einerseits Endgruppen-verschlossenen und andererseits nicht mit Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolethern als alkalistabile und in wäßrigen hochkonzentrierten Alkalilösungen homogen formulierbare schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische eignen sich insbesondere als Antischaummittel für die Flaschenreinigung und für die sogenannte Cleaning-in-Place-(CIP)-Reinigung. Die Erfindung will dabei Hilfsmittel der genannten Art zur Verfügung stellen, die hohe Wirksamkeit mit physiologischer Unbedenklichkeit und biologischer Abbaubarkeit vereinigen. Die Erfindung geht darüber hinaus von der Aufgabe aus, einerseits eine Optimierung des Leistungsprofils der eingesetzten Hilfsmittel im praktischen Einsatz zu ermöglichen, andererseits aber ausgewählte Polyethylenglykolether der angesprochenen Art zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Formulierbarkeit dieser Hilfsstoffe in handelsüblicher Konzentratform sicherstellt.

Schaumarme Reinigungsmittel für die Verwendung in Gewerbe und Industrie, insbesondere für die Reinigung von Metall-, Glas- und Keramik-Oberflächen enthalten im allgemeinen schaumdrückende Zusätze, die in der Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzuwirken. Diese Mitverwendung der schaumdrückenden Hilfsmittel ist meist dadurch bedingt, daß die von den Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Aber auch die Reinigungsmittel selbst können Bestandteile enthalten, die unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaumbildung Anlaß geben. Ein Beispiel hierfür sind die in weitem Umfang eingesetzten Aniontenside.

Eine Klasse hochwirksamer und gleichzeitig biologisch abbaubarer Entschäumungshilfsmittel ist in der DE-OS 33 15 951 beschrieben. Geschildert wird dort die Verwendung von Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel (I)



wobei in dieser Formel R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 12 bedeuten. In der Praxis besonders bewährt hat sich ein Produkt dieser Art, in der der Rest R_1 ein Fettalkoholrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R_2 den n-Butylrest bedeuten, wobei n für die Zahl 10 steht.

Durch eine leichte Strukturvariation der genannten Fettalkoholpolyethylenglykolether ist es möglich, ein insbesondere verbessertes Arbeiten im niedrigeren Temperaturbereich, beispielsweise also im Bereich der Raumtemperatur oder bei nur schwach erhöhten Temperaturen zu erschließen. In der DE-OS 38 00 493 (D 8113) wird die Verwendung von Polyethylenglykolethern der zuvor angegebenen allgemeinen Formel (I) beschrieben, wobei jetzt aber in dieser Formel R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 20 bis 28 C-Atomen, R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten. Die entscheidende Abwandlung liegt hier in der Verwendung längerkettiger Reste R_1 . Auch diese Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether zeichnen sich durch eine hohe Alkali- und Säurestabilität aus. Ihre schaumverhindernde Wirkung in alkalischen und neutralen Reinigungsflotten ist im angegebenen Sinne verstärkt, darüber hinaus erfüllen auch sie die gesetzlichen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit.

Es ist bekannt, daß sich nichtionische Tenside auf Basis von Polyglykolether-Verbindungen nicht ohne weiteres in wäßrige, stark alkalische Formulierungen einarbeiten lassen. Sie bilden leicht eine von der wäßrigen getrennte Phase und bedürfen daher der Mitverwendung von Lösungsvermittlern. Bekannte wirkungsvolle Lösungsvermittler, insbesondere gerade auch für stark alkalische Reinigungsformulierungen sind Alkylmono- und/oder Oligoglucoside, die auch aus ökologischen Gründen heraus eine bevorzugte Stoffklasse im hier gegebenen Sachzusammenhang sein müssen.

So beschreibt die EP-A2-02 02 638 ein flüssiges Reinigungskonzentrat für stark alkalische Reinigungsformulierungen bestehend aus Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholglykolether-Verbindungen mit gemischten Oligoalkoxidresten zusammen mit einer Kombination von drei Lösungsvermittlern, die die homogene Formulierung in wäßrigen stark alkalischen Lösungen sicherstellen sollen. Der eine dieser mitverwendeten Lösungsvermittler sind Alkylmono- und/oder Alkylpolyglucoside mit 8 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 6 Glukoseeinheiten. Auch in der US-PS 42 40 921 wird als alkalisches Waschmittelkonzentrat für die Flaschenwäsche ein wäßriges Konzentrat, enthaltend 10 bis 35 Gew.-% Alkalimetallhydroxid, 10 bis 50 Gew.-% einer Mischung eines Polyoxypropylen-polyoxyethylen-Kondensats, eines veretherten ethoxylierten Alkohols und eines Alkylglucosids beschrieben. Nachteilig ist insbesondere im Rahmen dieser zuletzt genannten Lehre, daß diese Zubereitungen bei der praktischen Anwendung insbesondere durch die Mitverwendung des Alkylglucosids zu stark schäumen. Zudem treten bei hohen Alkaligehalten Phasentrennungen auf.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der Aufgabe aus, durch eine Feinabstimmung und Optimierung in der Auswahl der eingesetzten Polyethylenglykolether-Verbindungen zu Stoffmischungen zu kommen, die sich durch besonders hochwertige Wirkungen bei ihrer Verwendung als Antischaummittel auszeichnen und dabei diese Wirkungsoptimierung sowohl bei vergleichsweise niederen Temperaturen – also beispielsweise im Bereich von etwa 20°C – als auch bei den in der Praxis üblicherweise angewandten erhöhten Temperaturen im Bereich von etwa 60 bis 70°C zugänglich werden lassen. Die Erfindung will weiterhin die Formulierung dieser Hilfsmittel in stark alkalischen, hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen zu einphasigen Systemen ermöglichen. Dabei soll diese einphasige Formulierbarkeit über den in der Praxis wesentlichen Temperaturbereich, beispielsweise also von etwa 20 bis 70°C gewährleistet sein.

Die Lehre der Erfindung baut auf der Erkenntnis auf, daß der gemeinsame Einsatz zweier strukturähnlicher, jedoch nicht strukturidentischer Polyethylenglykol-Verbindungen im Zusammenwirken mit den Alkylglucosiden dann zu der angestrebten Optimierung führt, wenn gleichzeitig die im nachfolgenden definierten Konstitutions-

merkmale für den Aufbau des jeweiligen Typs der Polyethylenglykolether-Verbindungen eingehalten werden.
Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung eines gegebenenfalls Wasser in begrenzten Mengen enthaltenden Wirkstoffgemisches aus (Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffgemisch)

1. 5 bis 30 Gew.-% Alkylglucoside auf Basis von C₆-12-Fettalkoholen mit einem Glucosidierungsgrad von etwa 1 bis 2
2. 5 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

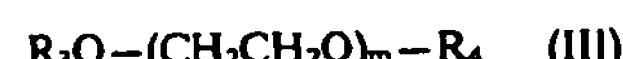
in der sich der Rest R₁O – von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten
3. 5 bis 70 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

15



20

in der sich der Rest R₅O – von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist, sowie gegebenenfalls
4. 0 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



25

in der R₃ einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R₄ einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten,
5. 0 bis 5 Gew.-% Alkali-Cumolsulfonat und/oder Alkali-Xylolsulfonat sowie
6. 0 bis 70 Gew.-% deionisiertes Wasser

30

als schaumdrückendes, wässrig alkalisch stabil formulierbares Wirkstoffkonzentrat für schaumarme Reinigungsmittel.

Die Polyethylenglykolether-Verbindungen der Wirkstoffklasse (2) sind ausgewählte, Endgruppen-verschlossene Vertreter der hier betroffenen Stoffklasse. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung leiten sich diese Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bezüglich ihres Restes R₁O – von wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen ab:

35

- (2a) 2-Hexyldecanol-1
- (2b) 2-Octyldodecanol-1
- (2c) Gemische von (2a) und (2b), wobei Gemische mit 40 bis 70 Mol-% 2-Hexyldecanol-1 und 60 bis 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1 bevorzugt sein können
- (2d) Gemische aus
10 bis 100 Mol-% eines äquimolaren Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1
0 bis 90 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
0 bis 50 Mol-% 2-Octyldodecanol-1

45

Bevorzugt kann erfindungsgemäß im Rahmen dieser Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolether-Gemische gemäß der Definition (2d) die Verwendung solcher Stoffgemische sein, in denen sich die Reste R₁O – von Alkoholgemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten:
wenigstens 45 Mol-% des Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1,
0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldecanol-1 und
nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

50

Die nicht Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II), d. h. die Wirkstoffkomponenten zu (3) lassen bezüglich der Definition ihres Restes R₅O – eine etwas breitere Fassung zu. In Betracht kommen hier als Einsatzmittel die 2-verzweigten geradzahligen Alkanole mit 12 bis 20 C-Atomen und damit insbesondere einer oder mehrere der folgenden Verbindungen:

55

- C12 2-Butyloctanol-1
- C14 Gemisch aus 2-Butyldecanol-1 und 2-Hexyloctanol-1
- C16 2-Hexyldecanol-1
- C18 Gemisch aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1
- C20 2-Octyldodecanol-1

60

Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich bezüglich des Fettalkohols von diesen Komponenten ableiten, können jeweils als bestimmt ausgewählte einzelne Verbindung oder auch in beliebiger Mischung miteinander eingesetzt werden.

65

In einer besonderen Ausführungsform kann es zweckmäßig sein, als Wirkstoffkomponente zu (3) Verbindungen der allgemeinen Formel (II) einzusetzen, in denen sich der Rest R₅O – von Alkanolen bzw. Alkanolgemis-

schen ableitet, die zur Bestimmung des Restes R_1O- aus der allgemeinen Formel (I) zuvor als Unterklassen (2a), (2b), (2c) und/oder (2d) definiert worden sind. Zusätzlich können hier — wie angegeben — aber auch solche Verbindungen der allgemeinen Formel (II) Verwendung finden, die bezüglich ihres Restes R_5O- von 2-Butyloc-tanol-1, 2-Butyldecanol-1 und/oder 2-Hexyloctanol-1 abgeleitet sind.

5 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgemische zu (2) und (3) der allgemeinen Formel (I) und (II) liegen nach der Lehre der Erfindung zusammen mit den Alkylglucosiden vor. Gewünschtenfalls werden die Wirkstoffkomponenten zu den Ziffern (4) — d. h. die Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (III) —, Alkalosalze von Cumolsulfonat und/oder Xylosulfonat sowie deionisiertes Wasser mitverwen-det.

10 Charakteristisch ist für die Erfindung die Verwendung der Wirkstoffkomponenten zu (2) und (3) gemeinsam mit den Alkylglucosiden. Zur Auswahl dieser erfindungsgemäßen Hilfsstoffe mit Tensidcharakter, gleichzeitig aber stark schaumdrückender Wirkung gilt das folgende:

Bei der Feinabstimmung der vielgestaltigen Anforderungen der Praxis an schaumdrückende Zusätze der hier betroffenen Art hat sich gezeigt, daß Stoffgemische der erfindungsgemäß definierten Art dann besonders wertvoll sind, wenn verzweigte Alkanole von der Art der Guerbet-Alkohole hier die Grundsubstanz bilden. 15 Alkohole dieser Art entstehen bekanntlich durch Kondensation von Fettalkoholen niedrigerer Kohlenstoffzahl in Gegenwart von Alkali, z. B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat. Die Reaktion läuft beispielsweise bei Temperaturen von 200 bis 300°C ab und führt zu verzweigten Guerbet-Alkoholen, die die Verzweigung in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform will dabei die Erfindung 20 überwiegend oder bevorzugt ausschließlich geradkettige Fettalkohole zur Herstellung der 2-verzweigten Guerbet-Alkohole und letztlich dann zur Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) einsetzen. Fettalkohole natürlichen Ursprungs haben bekanntlich wenigstens weitaus überwiegend geradzahlige Kettenlängen, so daß über ihre Dimerisierung der 2-verzweigte Guerbet-Alkohol mit 18 C-Atomen nicht als einheitliches Kondensationsprodukt nur eines ausgewählten Fettalkohols erhalten werden kann. Die hier notwendige Dimerisierung 25 eines Gemisches der beiden Fettalkohole mit 8 und 10 C-Atomen führt zu dem Isomerengemisch des 18 C-Guerbet-Alkohols aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1. Daneben entstehen die Kondensationsprodukte der beiden eingesetzten Alkohole mit sich selbst, d. h., das 2-Hexyldecanol-1 aus dem eingesetzten Octanol und das 2-Octyldodecanol-1 aus dem eingesetzten Decanol. Entsprechendes gilt für den 14 C-Guerbetalkohol bei seiner Herstellung aus geradzahligen Fettsäuren natürlichen Ursprungs sinngemäß.

30 Die Herstellung der Endgruppen-verschlossenen — aber auch der nicht mit Endgruppen-verschlossenen — Fettalkoholpolyglykolether der Formel (I) bzw. der Formel (II) erfolgt entsprechend den Angaben der DE-OS 33 15 951. So setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole höherer Kohlenstoffzahl mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 9 bzw. 1 : 2 bis 1 : 5 um und vererthernt gewünschtenfalls anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten 35 alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C₄- bis C₈-Alkylhalogeniden durchgeführt. Besondere Bedeutung kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns dem n-Butylrest für den Rest R₂ aus der allgemeinen Formel (I) zu. Beispiele für eine solche abschließende Veretherung sind 40 dementsprechend n-Butylhalogenide wie n-Butylchlorid. Die Erfindung ist allerdings hierauf nicht beschränkt. Weitere Beispiele sind Amylhalogenide, Hexylhalogenide und die höheren Alkylhalogenide des genannten Bereichs. Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) erfolgt sinngemäß.

45 Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 10 bis 50%, über die zu vererthernden Hydroxylgruppen einzusetzen. Die Reinigungsmittel, in denen die anteilsweise Endgruppen-verschlossenen Polyglykolethergemische der Erfindung zur Anwendung kommen, können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile wie Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls auch organische Lösungsmittel enthalten. Als 50 Netzmittel kommen nicht ionogene oberflächenaktive Verbindungen vom Typ der Polyglykolether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkyphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden sowie anionaktive Netzmittel wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -gluconate sowie Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren, z. B. Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Wenn besonders Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfractionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie freie Alkylolamine enthalten.

55 60 Entscheidend für die Lehre der Erfindung ist, daß die Herstellung von lagerstabilen, im Temperaturbereich von etwa 20 bis 60°C bevorzugt klar flüssigen, wäßrig alkalischen Zubereitungen schaumdrückender Wirkstoffgemische möglich wird, die beispielsweise 5 bis 30 Gew.-% der Wirkstoffkonzentrate aus den Komponenten (1) bis (3) und gewünschtenfalls zusätzlich (4) bis (6) zusammen mit 70 bis 95 Gew.-% an konzentrierten wäßrigen Alkalihydroxidlösungen enthalten. Diese Alkalihydroxidlösungen können wäßrige Natrium- und/oder Kaliumhydroxidlösungen mit Gehalten des Alkalihydroxids von wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere von wenigstens 40 Gew.-% sein. Geeignet ist beispielsweise wäßrige etwa 50%ige Natronlauge als Hauptanteil einer erfindungsgemäßen Formulierung, die bis etwa 70°C lagerstabil als homogen klare wäßrige Lösung vorliegt.

65 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyglykolether-Gemische geben bereits in geringen Konzentratio-

nen wirkungsvolle Effekte. Bevorzugt werden sie den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa im Bereich von 50 bis 500 ppm liegt.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schaumdämpfung der erfindungsgemäß ausgewählten Zusatzstoffe – und im Vergleich dazu strukturähnlicher jedoch nicht in den Rahmen der Erfindung fallender Zusatzstoffe – nach einer Prüfmethode ermittelt, die wie folgt beschrieben wird:

Die Prüfung der Entschäumungswirkung wird unter folgenden Bedingungen vorgenommen: In einem doppelwandigen 2-l-Meßzylinder werden 300 ml einer 1 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge auf 20°C bzw. 65°C temperiert. Diese Lösung wird mit 0,1 ml des zu bestimmenden, entwässernden Tensids versetzt. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wird die Flüssigkeit mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 5 l/min. umgepumpt. Dabei wird die Prüfflotte ca. 5 mm über dem Boden des Meßzylinders mittels eines 55 cm langen Glasrohres (Innendurchmesser 8,5 mm, Außendurchmesser 11 mm), das mit der Pumpe über einen 1,6 m langen Silikonschlauch (Innendurchmesser 8 mm, Außendurchmesser 12 mm) verbunden ist, angesaugt und über ein zweites Glasrohr (Länge 20 cm), das an der 2000-ml-Marke des Meßzylinders angebracht ist, in freiem Fall zurückgeführt.

Als Testschäumer dient eine 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Triethanolaminsalzes von Tetrapropylbenzolsulfonat. Diese wird in Abständen von jeweils einer Minute in Mengen von jeweils 1 ml der in Umwälzung befindlichen Flotte zudosiert. Das entstehende Gesamtvolumen von Schaum und Flüssigkeit wird bestimmt. Die schauminhibierende Wirkung des jeweils eingesetzten tensidischen Materials ist um so besser, je länger der Zeitraum ist, der zum Erreichen der 2000-ml-Markierung im Meßzylinder durch das Gesamtvolumen von Flüssig- und Schaumphase benötigt wird. In den nachfolgenden Beispielen sind die jeweiligen entsprechenden Zahlenwerte für diesen Zeitpunkt in Minuten bzw. in ml Testschäumer angegeben,

Produkt A (erfindungsgemäß)

15% Alkylglucosid
10% R₁O—(CH₂CH₂O)₇—n-Butylether, abgeleitet von

R₁OH
28% 2-Octyldodecanol-1
25% 2-Hexyldodecanol-1
25% 2-Octyldecanol-1
22% 2-Hexyldecanol-1

10% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid
2% Cumolsulfonat
63% Wasser (deionisiert)

Formulierung:
10% Produkt A
90% 50%ige NaOH-Lösung
ergeben ein lagerstabiles klar-flüssiges Produkt im Bereich 20 bis 60°C.

Produkt B (zum Vergleich)

15% Alkylglucosid
20% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid
2% Cumolsulfonat
63% Wasser (deionisiert)

Formulierung:
10% Produkt B
90% 50%ige NaOH-Lösung
ergeben bei 25°C nach einigen Tagen ein trübes Produkt.

Produkt C (zum Vergleich)

15% Alkylglucosid
20% R₁O—(CH₂CH₂O)₇—n-butylether gemäß "Produkt A"
2% Cumolsulfonat
63% Wasser (deionisiert)

Formulierung:
10% Produkt C
90% 50%ige NaOH-Lösung
ergeben bei 25°C nach einigen Tagen ein trübes Produkt.

Produkt D (zum Vergleich)

15% Alkylglucosid
 20% Kokosalkohol-10 EO-butylether
 5 2% Cumolsulfonat
 63% Wasser (deionisiert)

Formulierung:
 10% Produkt D
 10 90% 50%ige NaOH-Lösung
 ergeben bei 20°C ein klar-flüssiges Produkt.

Prüfung der Antischaumwirkung

15 jeweils mit 0,5 ml der Produkte A, B, C und D (entspricht 0,1 ml des in diesen Produkten enthaltenen Antischaummittels).

| ml Test-schäumer | Produkt A | | Produkt B | | Produkt C | | Produkt D | |
|------------------|-----------|------|-----------|------|---------------------|------|---------------------|------|
| | 20°C | 65°C | 20°C | 65°C | 20°C | 65°C | 20°C | 65°C |
| 0 | 360 | 300 | 500 | 320 | | 300 | | 300 |
| 1 | 360 | 300 | 540 | 320 | | 300 | | 300 |
| 2 | 380 | 300 | 560 | 340 | | 320 | | 300 |
| 3 | 380 | 320 | 560 | 380 | | 340 | | 320 |
| 4 | 400 | 320 | 560 | 400 | | 480 | | 320 |
| 5 | 400 | 340 | 560 | 400 | | 560 | | 340 |
| 6 | 400 | 340 | 600 | 420 | | 660 | | 380 |
| 7 | 420 | 340 | 600 | 440 | | 900 | | 400 |
| 8 | 460 | 360 | 640 | 480 | nicht durchge-führt | 1500 | nicht durchge-führt | 480 |
| 9 | 480 | 380 | 660 | 540 | | 1800 | | 500 |
| 10 | 500 | 400 | 700 | 600 | | 2000 | | 580 |
| 11 | 520 | 420 | 800 | 640 | | | | 650 |
| 12 | 560 | 520 | 900 | 720 | | | | 750 |
| 13 | 560 | 580 | 1060 | 820 | | | | 900 |
| 14 | 580 | 600 | 1560 | 1020 | | | | 1100 |
| 15 | 600 | 640 | 2000 | 1600 | | | | 2000 |
| 16 | 620 | 700 | | 2000 | | | | |
| 17 | 660 | 780 | | | | | | |
| 18 | 720 | 900 | | | | | | |
| 19 | 800 | 1200 | | | | | | |
| 20 | 960 | 2000 | | | | | | |
| 21 | 1260 | | | | | | | |
| 22 | 1800 | | | | | | | |

60 Ergebnis:
 Nur Produkt A ist formulierbar und weist eine gute Antischaumwirkung bei 20 und 65°C auf.

Patentansprüche

65 1. Verwendung eines gegebenenfalls Wasser in begrenzten Mengen enthaltenden Wirkstoffgemisches aus (Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffgemisch)
 1.5 bis 30 Gew.-% Alkylglucoside auf Basis von C₆–₁₂-Fettalkoholen mit einem Glucosidierungsgrad von etwa 1 bis 2

2. 5 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der sich der Rest R_1O- von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten
 3. 5 bis 70 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in der sich der Rest R_5O- von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist, sowie gewünschtenfalls

4. 0 bis 70 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (III) 15



in der R_3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R_4 einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten, 20

5. 0 bis 5 Gew.-% Alkali-Cumolsulfonat und/oder Alkali-Xylosulfonat sowie

6. 0 bis 70 Gew.-% deionisiertes Wasser als schaumdrückendes, wäßrig alkalisch stabil formulierbares Wirkstoffkonzentrat für schaumarme Reinigungsmittel.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R_1O- von den nachfolgenden Alkoholgemischen (a) oder (b) ableitet:

a) 10 bis 100 Mol-% eines äquimolaren Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1

0 bis 90 Mol-% 2-Hexyldecanol-1

0 bis 50 Mol-% 2-Octyldodecanol-1 bzw.

b) 40 bis 70 Mol-% 2-Hexyldecanol-1

60 bis 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1

und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeutet.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Gemische der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, deren Reste R_1O- sich von Alkoholgemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten:

wenigstens 45 Mol-% des Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1

0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldecanol-1

nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R_5O- von wenigstens einem der nachfolgenden Alkanole ableitet:

2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und/oder 2-Octyldodecanol-1.

5. Lagerstabile, im Temperaturbereich von etwa 20 bis 60°C bevorzugt klar flüssige wäßrig-alkalische Zubereitungen schaumdrückender Wirkstoffgemische enthaltend 5 bis 30 Gew.-% der Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 4 und 70 bis 95 Gew.-% konzentrierter wäßriger Alkalihydroxidlösung mit bevorzugten MeOH-Gehalten (Me = Natrium und/oder Kalium) von wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere von wenigstens 40 Gew.-%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —